Rev.Acad.Canar.Cienc., II, 15 - 22 (1990)

POTENCIAL DE UNION LIQUIDA ENTRE DOS DIFERENTES ELECTROLITOS UNIVALENTES, CON UN ION COMUN, A LA MISMA CONCENTRACION.

J. Morales, P. Esparza y A. Arévalo,

Departamento de Química Física

Universidad de La Laguna, (Tenerife)

SUMMARY.- A system is described for the calculation and indirect measurement of liquid junction potenctial between two different univalent electrolyte both at same concentration, with one ion in common.

RESUMEN.- Se describe un sistema para el cálculo y la medida indirecta del potencial de unión líquida que aparece al poner en contacto dos disoluciones de electrólitos univalentes, diferentes, con un ión común ambas a la misma concentración.

INTRODUCCION

Debido a las distintas movilidades de los iones, siempre que a través de una interfase se pongan en contacto dos disoluciones diferentes, se producirá una separación de cargas que crearán una diferencia de potencial que se conoce como potencial de difusión o potencial de unión de líquidos, E_j .

Cuando se trabaja con pilas con dos, o mas electrólitos, los potenciales de difusión constituyen una dificultad, de ordinario, dificil de soslayar, al menos que se trate de una pila doble o pila de concentración sin transporte.

En muchos casos es posible minimizar el efecto del potencial de difusión, haciendo uso de puentes salinos, pero en otros mu-

chos experimentos electroquímicos, esto no puede hacerse y existe la incertidumbre de un potencial de difusión cuyo valor, a priori, se desconoce.

La presente experiencia se centra en la medida y posterior cálculo teórico de coeficientes de difusión entre dos diferentes electrólitos univalentes, con un ión común, a la misma concentración, con vistas a iniciar en la obtención de estos datos de tanto interés en la electroquímica.

ASPECTOS TEORICOS

La medida potenciométrica directa de un potencial de difusión no puede realizarse, puesto que es imposible medir el potencial de un solo electrodo. Por tanto, no se puede asignar, sin ambigüedad, la fracción del potencial total de una célula con unión líquida que se debe al potencial de difusión. Sin embargo, en el caso de uniones entre dos disoluciones diluidas de un mismo electrólito 1:1, los valores calculados parecen ser bastante exactos, independientemente de la forma en que se realice el contacto.

La ecuación básica que relaciona el potencial de difusión E_j con los números de transporte, t_i , los valores algebraicos de las cargas, z_i y las actividades a_i de los iones que forman la unión es:

$$E_j = - \frac{RT}{F} \int_1^2 \sum_n \frac{t_i}{z_i} \; d \ln a_i \qquad (1)$$

donde n indica que el sumatorio se extiende a los diferentes tipos de iones presentes. La ecuación anterior se obtiene a partir

de aproximaciones termodinámicas y difusivas[1], y en ella está implicito que el transporte del disolvente, a traves de los iones solvatados, es despreciable.

Para llevar a cabo la integración de la ecuación (1) es preciso conocer como varía la concentración de cada ión a través de la región de transición, así como también, la dependencia de los coeficientes de actividad y los números de transporte con la concentración c_i de los iones.

Debido a su dificultad, el caso general no puede resolverse analíticamente, si bién puede obtenerse una solución aceptando que en la zona de difusión los coeficientes de actividad de los iones son iguales y que, en dicha zona, la concentración de cada ión varía linealmente entre los valores de concentración c_1 y c_2 que tienen los iones en las disoluciones de cada electrodo, o dicho de otra manera, que el gradiente de concentración en la zona de contacto es lineal. En base a estas simplificaciones Henderson obtuvo que

$$E_j = - \frac{RT}{F} \frac{\sum u(c_2 - c_1)}{\sum uz(c_2 - c_1)} \ln \frac{\sum uzc_2}{\sum uzc_1} \qquad (2)$$

donde u es la movilidad ionica $[cm^2\ seg^{-1}\ V^{-1}]$ y z la valencia del ión.

Sea la siguiente pila con unión de líquidos:

$$\underset{E_1}{Ag/AgCl,\ M_1Cl\ (c_1)}\ \ \underset{E_j}{:}\ \ \underset{E_2}{M_2Cl(c_2),\ AgCl/Ag} \qquad (3)$$

donde M_1 y M_2 son dos cationes univalentes diferentes.

Definiendo E_p , potencial de la pila, como el potencial del semi-electrodo de la derecha, E_2 , medido con respecto al semi-electrodo de la izquierda, E_1 , puede escribirse que:

$$E_p = E_2 - E_1 + E_j$$

Como quiera que los potenciales reversibles de las semi-pilas pueden calcularse, para cada semi-reacción:

$$AgCl + e \longrightarrow Ag + Cl^-$$

a partir de la ecuación de Nernst:

$$E = E^o_{AgCl/Ag} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

el potencial de la pila puede escribirse como:

$$E_p = - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^-_2}}{a_{Cl^-_1}} + E_j \qquad (4)$$

Evidencias experimentales citadas por Rock[3] indican que, solo es posible hacer una estimación del potencial de unión de líquidos, entre electrólitos diferentes, con precisión de ± 1 mV, cuando se cumplen las siguientes condiciones:

a) La unión debe estar formada por sales del mismo tipo que tengan un ión común.

b) El disolvente ha de ser el mismo y la concentración de ambas disoluciones debe ser inferior a 0.1 M, y

c) El número de transporte de los iones no comunes no ha de ser muy diferente.

Para uniones entre electrólitos univalentes a la misma concentración, como es el caso de la pila (3), la ecuación de Henderson se reduce a ,

$$E = - \frac{RT}{F} \ln \frac{u_{M_2^+} + u_{Cl^-}}{u_{M_1^+} + u_{Cl^-}} = - \frac{RT}{F} \ln \frac{\Lambda_{M_2Cl}}{\Lambda_{M_1Cl}} \qquad (5)$$

que se conoce como ecuación de Lewis-Sargent

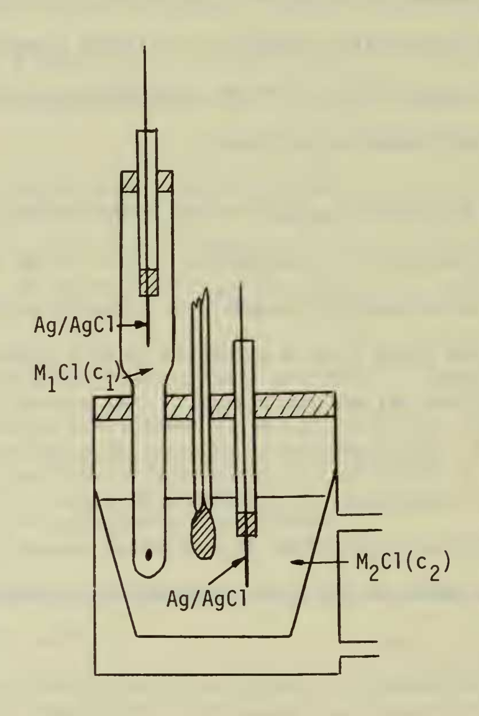
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se construyen pilas del tipo de la (3), utilizando como parejas de electrólitos KCl:NaCl, KCl:LiCl y NaCl:LiCl siendo en todos los casos $c_1 = c_2 = 0.1M$. Los tres electrólitos cumplen las condiciones impuestas por Rock.

Los electrodos Ag/AgCl se han preparado por vía electrolítica. Como soporte se ha utilizado un hilo de Ag de 1 mm de diametro y 2 cm de longitud soldado a un alambre de cobre. El aislamiento del cobre y de la soldadura se hace con un tubo de vidrio de pared fina sellado con Poxipol. Como electrólito se ha usado HCl 0.1 M. El cátodo fué un cilindro de malla de platino, colocandose, axialmente, el electrodo de plata. La electrolisis se realizado a una intensidad de 0.4 mA/cm^2 durante 30 minutos. Confrontados entre sí los electrodos dieron una diferencia de potencial de $\pm$ 0.1 mV.

Los productos utilizados (HCl, KCl, NaCl y LiCl) fueron todos de calidad Merck p.a. sin ulteriores purificaciones. El agua fué bidestilada.

Las pilas se construyeron según se esquematiza en la figura. En una célula Metrohm, con doble camisa a efectos de termostatado y tapa con bocas normalizadas, se dispone una de las disoluciones, la otra se coloca en una camisa Ingold en cuyo extremo hay un contacto de porcelana porosa a traves del cual se realiza la unión salina. En una de las bocas de la célula y en el extremo de la camisa se colocan sendos electrodos de Ag/AgCl, poniendose en otra de las bocas un termómetro en décimas. Todas la medidas se han realizado termostatando a 25.0ºC



Alcanzado el equilibrio térmico (aproximadamente 30 minutos) se procede a medir el potencial de la pila, a intervalos de cinco minutos, hasta la obtención de un valor constante. La medida del

potencial se realizó haciendo uso de un multimetro digital Keithley mod. 191.

Dado que los coeficientes de actividad de las disoluciones 0.1M de LiCl, NaCl y KCl que aparecen en la bibliografía[5], son, respectivamente, 0.773, 0.787 y 0.791, los términos logaritmicos de la ecuación (4) prácticamente se anulan y los potenciales medidos de las pilas coinciden con los potenciales de unión de líquidos. En la primera columna de la Tabla I se recogen los resultados obtenidos.

TABLA I

Concentración/ M	Unión	E_j /mV (medido)	E_j /mV (calculado)
0.1	KCl:NaCl	6.2	6.0
	KCl:LiCl	8.7	7.5
	NaCl:LiCl	2.5	1.5

A fin de poder realizar el cálculo teórico de los potenciales de unión de líquidos, se procede a determinar las conductividades específicas de las distintas disoluciones electrolíticas, haciendo uso de un conductometro Radiometer CDM 80. Los resultados se recogen en la Tabla II.

TABLA II

Concentración/M	Electrólito	$\varkappa$/mS.cm	Λ /cm $.\Omega^{-1}.eq^{-1}$
0.1	LiCl	9.5	95
	NaCl	10.3	103
	KCl	13.0	130

En la primera columna aparecen las conductividades específicas en mS/cm proporcionadas directamente por el aparato y en la segunda las conductividades específicas en $cm^2.\Omega^{-1}.eq^{-1}$, que están en buena concordancia con datos bibliográficos[6]. A partir de estas conductividades equivalentes y haciendo uso de la ecuación de Lewis-Sargent se determinan los E_j (calculados) que aparecen en la segunda columna de la Tabla I.

A concentración 0.1 M, los números de transporte de los iones Li^+, Na^+ y K^+ recogidos en la bibliografía[7] son, respectivamente, 0.316, 0.385 y 0.490. La mayor diferencia en los números de transporte de los iones K^+ y Li^+ explica que el sistema formado por KCl:LiCl presente el mayor potencial de difusión. Por el contrario, el sistema NaCl:LiCl tiene el menor potencial de difusión debido a la mayor similitud entre los números de transporte de los iones Na^+ y Li^+.

BIBLIOGRAFIA

1.- Bard, J. A., Faulkner L. R., Electrochemical Methods Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons. New York 1980, pag. 624 y sig.

2.- Hendersons, P., Z. Physik. Chem., 1907, 59, 118.

3.- Rock, P. A., Electrochim. Acta 1967, 12, 1531.

4.- Lewis G.N., Sargent L. W., J. Am. Chem. Soc., 1909, 31, 363.

5.- Robinson R. A., Stokes, R. H., Electrolyte Solutions, Butterworths Scientifics Publications, London, 1959, pag. 491.

6.- Harned H. S., Owen B. B., The Physical Chemistry of Electrolytic solutions, Reinhold Publishing Corporatio, New York, 1958, pag. 697.

7.- Referencia 5, pag. 158